

# メラミン-ホルマリン樹脂成型物の製造に就て

佐 藤 誠

工 学 部 応 用 化 学 科

## I 緒 言

メラミン-ホルマリン樹脂の生成反応は次の如く 2 段に分けて考へる事が出来る。即ち  
(1) 第 1 段の反応 メラミン-ホルマリンよりメチロールメラミンの生成  
(2) 第 2 段の反応 メチロールメラミンの縮重合による樹脂の生成  
ここに生ずるメチロールメラミンは多分にアルコールの性質を持ち酸等の存在の下でエステル化され複雑な樹脂状エステルを生成するものと考へられている。<sup>1) 2)</sup>

従つてメラミン-ホルマリン樹脂成型物の品質に大きな影響を及ぼすものは第 2 段の反応による事は明らかで而かも第 2 段の反応は

- (1) 触媒の有無
- (2) 媒体の種類
- (3) 反応時間及び温度
- (4) 反応系の水素イオン濃度

等の諸因子により大きな影響を受け構造の複雑な樹脂を生成するものと考へられる。

そこでメラミン-ホルマリン樹脂の性質特に成型材料としての欠点である

- (1) 成型品の性質が脆弱である
- (2) 硬化が急速で且つ伸びが悪い

事等の欠点を改善する目的で前記第 2 段の反応に於ける諸条件を検討する事とした。

即ち先づ媒体としてアルコールを用いる事とした。アルコールは単に溶媒として作用する許りでなく遊離のメチロール基と結合して活性の部分を分割し縮重合度を制限するものと考へられる<sup>3)</sup>。即ち成型後の脆弱等の欠点は或る程度縮重合度を制限する事によつて除かれるものと考へられ一方耐熱耐水性等を考へた場合には相当高い縮重合度を持つたものが要求せられる。

更に触媒に就て考へれば第 2 段の反応は酸の存在によつて促進され脂肪酸が存在する場合にはアルキッド型の樹脂が生成される。而かもこのものは相当に柔軟性を持つている。

以上の理由によりアルコールとしてブチールアルコールを酸としてオレイン酸を使用した。即ちブチールアルコールは水と共沸混合物を作りその共沸点は 92°C 附近で反応温度が容易に一定に保たれる利点があり一方オレイン酸は高分子量の脂肪酸で成型物に柔軟性を与へる上に有効であると考へられる。

## II 実 験 方 法

### [1] ヘキサメチロールメラミンの生成

メラミン、ホルマリン (中性) の混合物 (モル比 1:6) を 3 つロフラスコに入れ攪拌し乍ら湯浴上で 40~50°C に加熱 メラミンがホルマリンに完全に溶解してから 40~60 分間加

熱を続けた後冷却。必要あれば白色沈澱物を吸引濾過し少量のアルコールで洗い風乾した。

### 〔2〕 成型樹脂粉の生成

ヘキサメチロールメラミンは70~80°Cに加熱すると水に溶解する。この時適当量のオレイン酸及びブチールアルコールを加へ加熱攪拌する。反応温度はブチールアルコールにより殆ど92°C附近の一定値を示す。反応が進行すると液は稍濁り攪拌を中止すると生成物が2層に分離する様に成る。この様な状態に成つたならば一部をとり水中に投入して直ちに白色粉末状に固化する点を見出し更に適当時間反応を継続した後生成物を全部水中に投入し水溶性の樹脂、未反応のホルマリン等を水に溶出せしめ沈澱物は傾斜洗滌法により充分水洗した後濾過 40~50°Cに乾燥後微粉末とする。論本報告に於ける反応時間とは92°Cの一定温度に達してから生成物を全部水中に投入する迄の時間とする。

### 〔3〕 成型物試験法

試験法は便宜上日本標準規格(第187号)フェノールレジン成型材料試験法による事とした。要項を記すと

- (1) 成型試験 成型した後型離れ外観等を観察し最もよい成型条件を以て表はす。
- (2) 耐熱試験 恒温槽内の温度計球附近に試験片を吊し2時間後割れ膨れ等に就て観察し変化を認めない温度を以て表はす。
- (3) 密度試験 成型物を水中置換法で密度を測定する。
- (4) 吸水試験 試験片を室温の清水中に24時間浸漬した後取出し100cm<sup>2</sup>に対する重量の増加をmgで表す。
- (5) 耐アセトン試験 沸騰したアセトン中に30分間浸漬外観の変化を以て表はす。
- (6) 耐酸試験 比重1.20の硫酸中に24時間室温に於て浸漬し試験片の外観及び液の変化で表はす。

## Ⅲ 実験結果及び考察

### 〔I〕 オレイン酸の使用量が生成物に及ぼす影響

オレイン酸の使用量が多ければ縮合反応が促進される事は容易に想像されるがオレイン酸の使用量による反応状態の変化及び成型品の性質に及ぼす影響を見るためオレイン酸の量を種々変えて実験を行つた。然るに反応状態は反応時間に比例し成型品の性質は吸水量の比較により明らかにされる故反応時間及び吸水量に就て比較し次の結果を得た。

第1表 オレイン酸の影響

ブチールアルコール 1 モル		成型温度 140°C							
成型圧力 250kg/cm <sup>2</sup>		成型時間 10分							
オレイン酸 (モル/メラミン 1 モル)	1	1/2	1/5	1/10	1/50	1/100	1/150	1/200	1/250
反応時間 (分)	—	32	55	70	95	110	125	130	150
吸水量 (mg)	—	140	138	116	109	104	98	82	80

第1表より明らかなる如くオレイン酸が減少するに従い反応時間は長く成り吸水量は減

少している。即ちオレイン酸1モルを使用した場合には反応の終点を定め難く生成物を放置してもゼリー状と成り固化せず成型する事が出来ない。又1/10モルを用いた場合は反応時に樹脂の粒子を生じ次第に凝集して液相と分離するように成る。この結果よりオレイン酸が多い時は単に触媒として作用するばかりでなく複雑な結合の中の一成分に成るものと考えられ又オレイン酸の量が減少するに従い縮重合度が増加して行く事を認め得る。更にオレイン酸の量が余り少い時はアルキッド型樹脂の影響が無視される程に成り成型品の脆弱等を表すものと考えられるので1/100~1/150モルが適当であると思われる。

## 〔Ⅱ〕 ブチールアルコールの生成物に及ぼす影響

前述した様にオレイン酸によつて反応を促進しブチールアルコールに依り反応を抑制せしめる事を同時に行い適当な縮重合度の樹脂を得るには両者が互に適量存在しなければならない。そこでオレイン酸の量を一定（1/150モル）としブチールアルコールの量を種々変化して実験を行い次の結果を得た。

第2表 ブチールアルコールの影響

成型温度 150°C 成型圧力 250kg/cm<sup>2</sup> 成型時間 10分

ブチールアルコール (モル/メラミン1モル)	1	2	2.5	3	3.5	4
反 応 時 間 (分)	125	150	185	200	220	250
吸 水 量 (mg)	98	73	64	62	62	60

第2表より明らかなようにブチールアルコールの量が増加すれば反応時間は長くなり且つ吸水量は減少している。猶又ブチールアルコールの量が増すに連れ反応時間は長く成るに反して吸水量は殆ど直線的な変化をなすように成り余り多量に用いても効果の少い事を示している。これよりブチールアルコールは2.5~3モルを使用するのが適当である事が解る。猶オレイン酸、ブチールアルコールの量を変化させた場合の成型品の状態を比較すると次の如くである。

第3表 成型品の状態の比較

成型温度 150°C 成型圧力 250kg/cm<sup>2</sup> 成型時間 10分

オレイン酸 (モル/メラミン1モル)	ブタノール (モル/メラミン1モル)	成 型 品 の 状 態		
		透 明 度	質	光 沢
1/5	1	不 透 明	不均一非角質	不 良
1/10	1	〃	〃	〃
1/50	1	〃	〃	〃
	2	〃	均一稍々角質	稍々良
1/100	1	〃	不均一非角質	不 良
	2	稍々半透明	不均一稍々角質	稍々不良
	2.5	半 透 明	均 一 角 質	良
1/150	1	不 透 明	均一非角質	不 良
	2	半 透 明	均 一 角 質	良
	2.5	透明に近し	〃	稍々劣る

第3表より成型品の状態はオレイン酸の使用量よりもブチールアルコールの使用量に影響を受ける事が大きいといえる。而かもブチールアルコールの量が増加する程成型品の状態を向上せしめている事が解る。これはオレイン酸のみならずブチールアルコールも亦結合にあづかつている事によるものと考えられる。然し耐水性は吸水量の少ないもの程よく吸水量は重合度に比例する故ブチールアルコールが多過ぎれば重合度を制限し悪影響を及ぼすものと想像され結局オレイン酸 1/150モル、ブチールアルコール 2.5モルを適當とする事が解る。更に重合度は反応時間によつても変る故次に反応時間による影響を検討した。

#### 〔Ⅲ〕 反応時間の生成物に及ぼす影響

以上でオレイン酸、ブチールアルコールの適量を知つたので次に問題と成るのは反応時間である。縮重合度は反応時間によつて変化するが成型品としての欠点を除去するには耐熱耐水性等を低下せしめない範囲内で或る程度縮重合度を低くする事が必要である。反応の終点を知るため一部を取り水中に入れ固化するように成つてから時間を種々変えて反応を続け次の結果を得た。

第4表 反応時間の影響

オレイン酸 1/150モル 成型温度 160°C  
成型圧力 300kg/cm<sup>2</sup> 成型時間 10分

ブチールアルコール (モル/メラミン1モル)	2			2.5			
反 応 時 間 (分)	150	180	200	180	210	240	270
吸 水 量 (mg)	73	65	62	64	53	50	49
樹 脂 收 率 (%)	142	160	167	148	163	166	168

第4表中ブチールアルコール 2モルの場合の反応時間150分及び2.5モルの場合の反応時間 180分は何れも反応系より一部をとり水中に投入して固化するようになった点で全部を水中に投入した場合の結果を表わすもので表より明らかなる如く一部を水中に入れ固化する様になつてから更に30分位反応を続けた方が吸水量も減少し樹脂の收得率も増加している。従つて反応時間は92°Cの一定温度に到達してから加熱を続け反応生成物の一部を取り水中に投入して固化するように成つてから更に30分反応せしめる方がよい結果が得られる事を知る。

猶反応生成物を水中に投入して充分に洗滌した場合とそのまゝ自然に冷固させた場合との成型物を比較すれば次の如くである。

第5表 水洗滌の効果

オレイン酸 1/150モル ブチールアルコール 2.5モル  
成型温度 160°C 成型時間 10分 成型圧力 300kg/cm<sup>2</sup>

	水中に投入した場合	自然に冷固した場合
吸 水 量 (mg)	64	70
光 沢	良	稍 劣
透 明 度	半 透 明	劣 質
質	均 一 角 質	略 均 一 角 質

第5表に見る様に水中に投入したものは自然に冷固したものよりも吸水量減少し又光沢透明度に於てもよい結果を与えて居る事を知る。これは生成物を水中に投入する事によつて未反応のホルマリン、水溶性樹脂等が除去され生成物を精製する事によるものと考えられ更に種々の溶剤を用いて樹脂を溶解水に投入する事を反覆して行えば優秀な成型物を与える事は明らかである。

#### 〔Ⅳ〕 成型温度の影響

以上で成型用樹脂粉の製造に一指針を得たので次にかくして得た樹脂粉を成型する場合の最適条件を見出すために成型温度、圧力及び時間の影響に就てこれらの諸因子が如何なる影響を与えるかを検討した。

第6表 成型温度の影響

オレイン酸 1/150モル ブチールアルコール 2.5モル  
成型圧力 300kg/cm<sup>2</sup> 成型時間 10分

成型温度 (°c)	吸水量 (mg)	耐熱性 (°c)	光 沢	質
120	78	130	不 良	半 角 質 均 一
140	70	155	良	殆 ど 角 質 均 一
150	64	170	良	角 質 均 一
160	60	180	良	〃
170	59	—	不 良	亀 裂

第6表 より成型温度が高く成るに連れ吸水量は減少し温度の低い中はその変化が大きい。

又温度が低い場合は光沢を欠き成型品の質も低下する。耐熱性は温度が高く成るに連れ良好な結果を示して居り成型温度が高い程良い事を知る。然し160°C以上に成るとかえつて害があり従つて最適成型温度は140~160°Cを可とする事が解る。

#### 〔Ⅴ〕 成型圧力の影響

次に一定温度、一定時間の下に成型圧力を種々変化して成型を行い次の結果を得た。

第7表 成型圧力の影響

オレイン酸 1/150モル ブチールアルコール 2.5モル  
成型温度 140°C 成型時間 10分

成型圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	吸水量 (mg)	耐熱性 (°c)	光 沢	質
100	74	140	不 良	不 均 一 非 角 質
250	64	160	良	均 一 角 質
300	64	160	良	〃
500	63	—	不 良	亀 裂 歪

第7表より明らかなように成型圧力が小さい時は吸水量の変化が大きく圧力が大となつても吸水量は余り変化せずかえつて光沢を減じ亀裂を生じたり歪が出来る等悪い結果を与えるので余り大きな成型圧力は不適當である。

従つて成型圧力は250~300kg/cm<sup>2</sup>を適當とする事を知る。

猶圧力を一度に全部かけた場合と逐次かけて成型した場合とに就て比較すると次表の如くである。

第8表 加 圧 法 の 影 響

オレイン酸 1/150モル ブチールアルコール 2.5モル

成型温度 150°C 成型圧力 300kg/cm<sup>2</sup> 成型時間 10分

加 圧 法	吸 水 量 (mg)	耐 熱 性 (°C)	光 沢	質
一度に全部かけた場合	67	140	劣 る	均一稍々非角質
逐次かけた場合	64	160	良	均一角質

第8表より圧力を一度にかけたものは逐次かけたものよりも成型品の性質及び状態が悪い事を知る。殊に伸びが悪い事を指摘されているメラミン樹脂である故に加圧の方法は充分考慮を要する問題である。

#### 〔Ⅶ〕 成 型 時 間 の 影 響

成型圧力、成型温度を一定とし成型時間を変えた場合の結果は次の如くである。

第9表 成 型 時 間 の 影 響

オレイン酸 1/150モル ブチールアルコール 2.5モル

成型温度 160°C 成型圧力 300kg/cm<sup>2</sup>

成 型 時 間 (分)	吸 水 量 (mg)	光 沢	質
5	66	稍 々 劣 る	不 均 一 角 質
10	64	良	均 一 角 質
15	64	稍 々 良	〃

第9表より成型時間は成型温度及び圧力程大きな影響を与えていない事を知る。然し余り長い場合は成型品の状態を悪くする上成型時間が長く成つても吸水量は余り変化しない故成型時間は10分間を適當とする。

## Ⅳ 結 言

以上オレイン酸を触媒としブチールアルコールを媒体とするメラミン—ホルマリン樹脂の生成は最初目的とした如くオレイン酸、ブチールアルコールを適量使用する事により従来からの方法で生成された樹脂の欠点を除去し得る事を知つた。即ちオレイン酸、ブチールアルコールは各々一部樹脂の構造中に入り脆弱、伸びの悪い事等の欠点を改善するものと考えられる。

次にオレイン酸、ブチルアルコールを用い一定時間反応せしめた後反応物を水中に投入して得た樹脂を成型各種試験の結果を一括表示すると第10表の如くである。

第10表 各種試験の総括

オレイン酸 モル/メラ /1モル	ブタノール モル/メラ /1モル	成 型 試 験			密 度	耐 熱 試 験		耐アセトン試験	耐 酸 試 験		吸 水 量 (mg/100cm <sup>2</sup> )
		温 度 (°C)	圧 力 (kg/cm <sup>2</sup> )	時 間 (分)		変 化 し な い 温 度 (°C)	変 化 を 認 め る 温 度		変 化 を 認 め た 時 間 (時)	変 化 の 状 態	
1/50	1	135	200	10	2.24	135	150	光 沢 を 失 ふ	10	著しく↑ 侵さるる表面	109
	2	140	250	10	2.26	150	160	稍々光沢を失ふ	12	溶ける 稍々↑	86
	2.5	150	250	10	2.29	160	175	殆ど光沢を失はず	12	侵さるる ↓ 溶ける ↓ 殆ど↑	73
1/100	1	140	250	10	2.27	150	170	〃	14	〃	104
	2	160	250	10	2.28	170	180	〃	15	〃	80
	2.5	160	300	10	2.30	175	180	変 化 な し	17	〃	69
1/150	1	150	250	10	2.29	170	185	〃	19	光沢を↑ 失う	98
	2	160	300	10	2.30	180	185	〃	20	〃	73
	2.5	160	300	10	2.32	180	190	〃	20	〃	64

第10表に見るようにオレイン酸1/150モル、ブチールアルコール2.5モルを用い92°Cに3時間半反応せしめて得た樹脂粉を160°C, 300kg/cm<sup>2</sup>で10分間成型したものは180°Cに2時間, 190°Cに50分耐え耐酸性は20時間変化なく成型品を放置しても亀裂を生ぜず樹めて優秀な性質を示す事を知る。

終りに臨み終始御懇篤なる御指導を賜りし恩師東京工業大学杉野教授に心から御礼を申し上げると共に熱心に実験に協力された平賀壽雄君並びに御援助戴いれ日本カーバイト工業株式会社に感謝申し上げます。尙研究費の一部は文部省科学研究費によつた。(昭和24年11月電氣化学会秋季大会で講演)

### 文 献

- 1) Hodgins, Hewett & Barrett : Ind. Eng. Chem. 33 769 (1941)
- 2) Harbert R. Simons : Plastic Horizons (1947)
- 3) 1) と同じ

## STUDY ON THE MELAMINE-FORMALIN RESIN MOLDING COMPOUND

Makoto SATO

Department of applied chemistry, Faculty of Engineering.

### Résumé

The author, has studied in this report the effect of butyl alcohol and oleic acid on the properties of melamine-formalin resin molding compounds and reported the results as follows:

- (1) butyl etherified melamine-formalin molding-compound showed best results.
- (2) the best conditions to prepare butyl etherified melamine-formalin molding compound were selected as (1) the quantities of butyl alcohol and oleic acid were 2.5 mol and 1/150 mol to 1 mol melamine, respectively, and (2) reacted at 92°C for 3 hrs.